

"Express Mail" Mailing Label No. EV 322849256  
Date of Deposit April 19, 2004

I hereby certify that this correspondence is being  
deposited with the United States Postal Service  
"Express Mail Post Office to Addressee" service  
under 37 CFR1.10 on the date indicated above  
and is addressed to: Commissioner for Patents,  
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

1

明細書

Name: ARMANDO CHINCHILLA  
(typed or printed)

Signature Armando Chinchilla パターンの作製方法及び液滴吐出装置

5 技術分野

本発明は、膜パターンの作製方法及び液滴吐出装置に関する。

背景技術

近年、スクリーン印刷やインクジェットによる液滴吐出法を用いたパターンの作製方法の開発が活発である。

液滴吐出法には、直接描画のパターニングであるためにマスクが不要、大型基板に適用しやすい、材料利用効率が高い、等の多くの利点があるため微細パターニングを F P D (フラット・パネル・ディスプレイ) に利用する動きが盛んになってきている。

用途として、有機 E L (エレクトロルミネッセンス) の発光層や、 L C D (液晶表示装置) のカラーフィルタだけでなく、 P D P (プラズマ表示装置) の電極や有機トランジスタの形成も報告されている。

発明の開示

20 (発明が解決しようとする課題)

液滴吐出法には多くの利点もあるが、実際に微細なパターニングを行うには組成物を含む液滴や基板には様々な制約がある。

現在形成できる液滴は小さくて 2 pL 程度であり、このような微小液滴を基板上に精密に配置して画素、電極、配線などを形成することになる。しかし、実際の液滴着弾精度は数  $\mu\text{m}$  から 30  $\mu\text{m}$  程度であり、また着弾後も着弾表面の状態や液滴の接触角の影響を受け液滴が着弾位置よりずれること

5 がある。そのため、パターニングとして小型 FPD の画素部分を形成するには不足であることが多い。

そのため有機EL の発光層やカラーフィルターの場合には、着弾位置がずれないようにフォトリソグラフィ法で形成したバンク内に液滴を吐出して

いる。

10 液滴吐出法ではヘッドと組成物を含む液滴が最も重要なことは言うまでもないが、実はそれ以外の要素も大きい。紙などの吸収性メディアがインクを受け止める通常のインクジェットと違い、FPD 応用では非吸収性基板に吐出しなければならない場合が多く、吐出方法に制約が生じてしまう。例えば親液性基板に吐出すると大きく広がってしまうため、微細パターニングを行う基板はある程度撥液性でなければならない。しかし、撥液性の基板

15 上に置かれた液滴は容易に移動するため、基板の表面状態と吐出条件の組み合わせを最適化した上で描画を行う必要がある。

そこで、本発明は液滴が基板に着弾した際の位置精度を改善したパターン作製方法を提供することを課題とする。また、位置精度を改善した液滴吐出

20 装置を提供することを課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は液滴が基板に着弾した際の位置精度を改善したパターンの作製

方法及びプラズマ発生手段を具備した構成の液滴吐出装置を提供する。

すなわち、絶縁性を有する基板、例えばガラス基板上に撥液性の薄膜、例えば半導体膜に選択的にプラズマを発生する手段によって親液性にし、前記親液性表面に、液滴吐出手段により液滴組成物を吐出して、パターンを作製する工程を含むことを特徴とする。選択的に形成した親液性領域を撥液性で挟むことで、着弾後の液滴は着弾位置から移動せず形成することができる。

プラズマ発生の電源は高周波またはパルス化させた電界を印加するようにされている高電圧パルス電源を用いて行い、高周波は 10 MHz ~ 100 MHz の周波数、パルス電源は周波数が 50 Hz ~ 100 kHz、パルス持続時間が 1 ~ 100  $\mu$ sec とすることが好ましい。圧力は大気圧又は大気圧近傍の範囲であり、圧力範囲は、 $1.3 \times 10^1$  ~  $1.31 \times 10^5$  Pa とすれば良い。

反応ガスは He、Ne、Ar、Kr、Xe 等の不活性ガス又は酸素、窒素のいずれかまたは複数を適宜選択して用いれば良い。尚、親液性とは接触角  $\theta$  が  $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$  、撥液性とは  $10^\circ \leq \theta < 180^\circ$  と定義される。

絶縁性を有する基板、例えばガラス基板上に親液性の薄膜、例えば酸化硅素膜に選択的にプラズマを発生する手段によって選択的に溝を形成し、前記親液性表面に、液滴吐出手段により液滴組成物を吐出して、パターンを作製する工程を含むことを特徴とする。親液性表面に選択的に溝を形成することで、着弾後の液滴は着弾時の位置から移動せず形成することができる。プラズマ発生の電源は高周波電源または高電圧パルス電源を用いて行い、高周波は 10 MHz ~ 100 MHz の周波数、パルス電源は周波数が 50 Hz ~ 100 kHz、パルス持続時間が 1 ~ 100  $\mu$ sec とすることが好ましい。圧力は

大気圧又は大気圧近傍の範囲であり、圧力範囲は、 $1.3 \times 10^1 \sim 1.3 \times 10^5$ Pa とすれば良い。反応ガスは水素などの還元性のガスを用いるか、 $\text{C F}_4$ 、 $\text{C H F}_3$ 、 $\text{S F}_6$ 等のガスを用いて選択的に溝を形成できるようにエッティングすればよい。尚、親液性とは接触角  $\theta$  が  $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$ 、撥液性とは  $10^\circ \leq \theta < 180^\circ$  と定義される。

また、本発明はプラズマ処理手段を具備した構成の液滴吐出手段を提供し、本構成により液滴が着弾したときの位置精度を改善した液滴吐出装置を提供できる。

尚、本発明における液滴吐出法とは、所定の組成物を含む液滴を細孔から吐出して所定のパターンを形成する方法を意味し、インクジェット法などがその範疇に含まれる。

#### (発明の効果)

上記構成を有する本発明は、液滴組成物を基板に着弾した際の位置精度を改善したパターンを作製することができる。また、直接描画による工程短縮と歩留まりの向上と材料利用効率が高まることで地球環境に適応し、コストを大幅に削減できる表示装置の作製を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、撥液性表面を選択的に親液性表面形成する手段の構成を示す図である。

図2は、親液性表面を選択的に溝形成する手段の構成を示す図である。

図3は、プラズマ処理領域と着弾時の液滴径についての概念図である。

図4は、本発明に係わるパターン描画手段の一例を示す図である。

図5は、本発明に係わるパターン描画手段の一例を示す図である。

図6は、プラズマ処理口と液滴吐出口を示す図である。

図7は、本発明に係る描画手段の一例を示す図である。

5 図8は、本発明における表示装置の製造工程を説明する断面図である。

図9は、本発明における表示装置の製造工程を説明する断面図である。

図10は、本発明における表示装置の製造工程を説明する断面図である。

図11は、本発明における表示装置の製造工程を説明する断面図である。

図12は、本発明に係る表示装置の製造工程を示す図である。

10 図13は、本発明における表示装置の一態様を示す図である。

図14は、本発明に係る開孔に液滴組成物を充填させる手段の一例を示す図である。

図15は、本発明に係る開孔に液滴組成物を充填させる手段の一例を示す図である。

15 図16は、本発明に係る開孔に液滴組成物を充填させる手段の一例を示す図である。

図17は、本発明における制御装置の一例を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易

に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。尚、以下に説明する本発明の構成において、同じものを指す記号は異なる図面間で共通して用いることとする。

本発明に係る液滴吐出手段のうち、撥液性表面を選択的に親液性表面にする一態様を図1を用いて説明する。絶縁性を有する基板例えばガラス基板上に撥液性表面を有する薄膜100、例えば半導体珪素膜を形成する(図1(A))。前記薄膜100表面上に液滴吐出予定領域101を選択的にプラズマ照射手段102によってプラズマを照射し、領域101を親液性にする(図1(B))。このようにして形成した親液性表面に、液滴吐出手段103により液滴組成物106を吐出して、パターンを作製する(図1(C)(D))。

10 プラズマ照射手段102と液滴吐出手段103は一体化または近い位置に配置されている。プラズマ照射後速やかに一体化されたプラズマ照射手段102と液滴吐出手段103とを、移動手段105によって処理位置に移動させる。液滴吐出手段103を移動させ着弾した吐出組成物107は、着弾位置がプラズマ照射されたことで親液性であり、着弾外領域100が撥液性であるため、着弾後液滴が移動する問題は生じないため精度良く吐出組成物を形成できる。プラズマ照射手段102によりプラズマ照射後、液滴吐出手段103を移動させないでプラズマ照射位置に液滴吐出することも可能であるが、この場合は、液滴吐出手段103のピエゾ素子や吐出口に傾斜をつけたり、電気信号を変えたりする必要がある。

20 プラズマ発生の電源は高周波電源または高電圧パルス電源を用いて行い、高周波は10～100MHzの周波数、パルス電源は周波数が50Hz～10

0 kHz、パルス持続時間が  $1 \sim 100 \mu\text{sec}$  とすることが好ましい。圧力は大気圧又は大気圧近傍の範囲であり、圧力範囲は、 $1.3 \times 10^1 \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$  とすれば良い。大気圧より減圧霧囲気である方が、吐出から着弾までに気体分子や浮遊物などに衝突確率が減少するため、着弾精度は良くなる傾向にある。親液性にするためのプラズマ発生に用いる反応ガスは He、Ne、Ar、Kr、Xe 等の不活性ガス又は酸素、窒素のいずれかまたは複数を適宜選択して用いれば良い。

液滴吐出材料としては、溶媒に溶かすことで、液滴として吐出が可能である材料であればよく、例えば、配線となる導電性材料、レジスト材料、配向膜となる樹脂材料、発光素子に用いる発光材料、ウエットエッチングに用いるエッチング溶液などを用いることができる。

一体化されたプラズマ照射手段 102 と液滴吐出手段 103 は複数個まとめて 1 つの処理機構としてもよい。また、プラズマ照射手段 102 と液滴吐出手段 103 はそれぞれ独立して各々の目的において使うことができる。各々独立して使用する場合も複数個まとめて 1 つの処理機構とすることができる。プラズマ処理手段 102 は本手段では被処理表面の表面改質を目的としたが、必要に応じて成膜やエッチングなどのプラズマ処理手段として用いることも可能である。

次に、親液性表面に精度良く着弾し、着弾後の吐出組成物の位置を制御する一態様を図 2 を用いて説明する。前記薄膜 200 表面上に液滴吐出予定領域 201 を選択的にプラズマ照射 202 手段によってプラズマ照射を行う。

プラズマ照射された領域 201 には、還元性ガスである水素やエッチング

ガス  $\text{C}_4\text{F}_8$ 、  $\text{CHF}_3$ 、  $\text{SF}_6$  などによって、吐出される液滴組成物 206 が  
収まる溝が形成される。溝の大きさは吐出する液滴の量によって調節し、液  
滴が収まる程度に合わせて適宜形成する。プラズマ照射領域 201 は前記溝  
のようにエッチングしなくても表面凹凸を変化させ、吐出組成物の密着性を  
5 向上させる程度にしてもよい。前記プラズマ照射によって形成される溝に、  
液滴吐出手段 203 により液滴組成物 206 を吐出して、パターンを作製す  
る。プラズマ照射手段 202 と液滴吐出手段 203 は一体化または近い位置  
に配置されている。一体化されたプラズマ照射手段 202 と液滴吐出手段 2  
03 は移動手段 205 によって処理位置に移動される。プラズマ照射と液滴  
10 吐出箇所は同じではないため、プラズマ照射後速やかに液滴吐出手段 203  
を移動させ吐出組成物を吐出する。着弾した吐出組成物 207 は着弾位置に  
溝が形成されている事から、着弾外領域 200 に着弾後液滴が移動する問題  
は生じない。プラズマ照射手段 202 をプラズマ照射後、液滴吐出手段 20  
3 を移動させないでプラズマ照射位置に液滴吐出することも可能であるが、  
15 この場合は、液滴吐出手段 203 のピエゾ素子や吐出口に傾斜をつけたり、  
電気信号を変えたりする必要がある。

プラズマ発生の電源は高周波電源または高電圧パルス電源を用いて行い、  
高周波は  $10 \sim 100 \text{ MHz}$  の周波数、パルス電源は周波数が  $50 \text{ Hz} \sim 10$   
0 kHz、パルス持続時間が  $1 \sim 100 \mu\text{sec}$  とすることが好ましい。圧力は  
20 大気圧又は大気圧近傍の範囲であり、圧力範囲は、 $1.3 \times 10^1 \sim 1.3$   
 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  とすれば良い。大気圧より減圧雰囲気である方が、吐出から着  
弾までに気体分子や浮遊物などに衝突確率が減少するため、着弾精度は良く

なる傾向にある。

図3はプラズマ照射領域Lと着弾時の液滴径の関係を表している。R<sub>1</sub> < L、R<sub>2</sub> = L、R<sub>3</sub> > Lにおいて、吐出組成物が着弾時の径Rが常に安定した位置に保たれるためにはプラズマ照射領域Lが親液性または溝形成に

5 わらず、R/2 < L ≤ Rの関係を満たすことが重要である。

図4は、プラズマ化した気体或いは反応性のラジカル又はイオン種を用いて表面改質やエッチングを行う場合に適したノズル体と液滴吐出するためのノズル体が一体化した構成を示している。プラズマ処理するノズル体について説明する。ノズル体には表面処理を行うための気体を気体供給手段402とその排気手段405、気体供給手段402から供給される気体は、内周気体供給筒400内にてプラズマ化或いは反応性のラジカル又はイオン種を生成して気体噴出口403から被処理体に吹き付ける。その後、当該気体は外周気体排気筒404から排気手段405により排出する。

また、気体供給手段402と気体排出手段405との間に気体精製手段415 06を設け、気体を循環させる構成を組み入れても良い。このような構成を組み入れることにより、気体の消費量を低減することができる。また、排気手段405から排出される気体を回収して精製し、再度気体供給手段402で利用する形態としても良い。

大気圧又は大気圧近傍の圧力で安定な放電を維持するためには、ノズル体と被処理物の間隔は50mm以下が良く、好ましくは10mm以下とすれば良い。

このノズル体の形状は、内周気体供給筒400の内側に備えられた電極4

0 1 と電極 4 0 1 に設置された固体誘電体 4 1 2 を中心とした同軸円筒型とするのが最も望ましいが、同様に局所的にプラズマ化した処理気体を供給できる構成であればこれに限定されない。電極間は固定誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1 ~ 7 5 mm であることが好ましい。プラズマ照射する照射口は電極間より狭くなっている。

電極 4 0 1 としてはステンレス、真鍮、その他の合金や、アルミニウム、ニッケル、その他の単体金属を用い、棒状、球状、平板状、筒状等の形状で形成すれば良い。電極 4 0 1 に設置されている固体誘電体 4 1 2 は電極 4 0 10 1 を完全に覆うようにする必要がある。固体誘電体に覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。固体誘電体としては、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、ポリエチレンテレフタート、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック、ガラス、チタン酸バリウム等の複合酸化物等が挙げら 15 れる。固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが 0. 05 ~ 4 mm であることが好ましい。放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、固体誘電体が薄すぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生する。電極 4 0 1 に電力を供給する電源 4 0 7 は、直流電源、又は高周波電源を適用可能である。直流電源を用いる場合には、放電を安定化す 20 るために間欠的に電力を供給するものが好ましく、その周波数が 50 Hz ~ 1 00 kHz、パルス持続時間が 1 ~ 100  $\mu$  sec とすることが好ましい。

処理気体の選択は、撥液性表面を選択的に親液性表面に処理を行う目的で

は He、Ne、Ar、Kr、Xe 等の不活性ガス又は酸素、窒素のいずれかを用いる。

一方、親液性表面をエッティングして溝を形成する目的においては、水素などの還元性気体や四フッ化炭素( $CF_4$ )、三フッ化窒素( $NF_3$ )、六フッ化硫黄( $SF_6$ )、その他のフッ化物気体と、酸素( $O_2$ )などを適宜組み合わせて使用すれば良い。

5 また、放電を安定的に持続させるために、これらのフッ化物気体を、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスで希釈して用いても良い。

大気圧又は大気圧近傍の圧力は、 $1.30 \times 10^1 \sim 1.31 \times 10^5 Pa$  とすれば良い。この内、反応空間を大気圧よりも減圧に保つためにはノズル体及び被処理基板を閉空間を形成する反応室内に保持して、排気手段により減

10 圧状態を維持する構成とすれば良い。

次に液滴吐出するためのノズル体について説明する。電気信号 411 をピエゾ素子 408 に送り、液滴のカートリッジ 410 より吐出組成物を電気信号 411 のタイミングで送り込み、吐出口 409 よりプラズマ処理を行った領域に吐出する。この時大気圧より低い圧力の方が、吐出から着弾までに気

15 体分子や浮遊物などに衝突する確率が減少するため、着弾精度は良くなる傾向にある。また、プラズマ処理によって親液性に変化した領域や溝部に吐出することで着弾後の液滴移動が無いパターンが形成される。液滴吐出手段は処理基板に対して非接触であるため、スクリーン印刷法などと比較して省スペース化、材料利用効率、多品種対応、着弾精度、微細寸法パターンに対し

20 て優れている。

図 4 ではプラズマ処理を行うノズル体と液滴吐出するノズル体が一体化しているが、適当な距離で離れていても良い。またプラズマ処理手段は表面

改質の目的のみに限定されず、成膜やエッティングを目的として液滴吐出手段と別に用いてもよい。

図 5 はプラズマ処理ノズルが危険性のない気体のみを扱うときのノズル機構で、図 4 より簡略化された作りになっている。ノズル体には表面処理を

5 行うための気体を気体供給手段 502 とその排気手段 509、気体供給手段 502 から供給される気体は、内周気体供給筒 500 内にてプラズマ化或いは反応性のラジカル又はイオン種を生成して気体噴出口 503 から被処理体に吹き付ける。その後、当該気体は装置外側に装置を囲むフード 512 が設置されており、一括化した排気手段 509 により排出する。

10 大気圧又は大気圧近傍の圧力で安定な放電を維持するためには、ノズル体と被処理物の間隔は 50 mm 以下が良く、好ましくは 10 mm 以下とすれば良い。

このノズル体の形状は、内周気体供給筒 500 の内側に備えられた電極 501 と電極 501 に設置された固体誘電体 510 を中心とした同軸円筒型

15 とするのが最も望ましいが、同様に局的にプラズマ化した処理気体を供給できる構成であればこれに限定されない。電極間は固定誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1 ~ 7 mm であることが好ましい。プラズマ照射する照射口は電極間より狭くなっている。

20 電極 501 としてはステンレス、真鍮、その他の合金や、アルミニウム、ニッケル、その他の単体金属を用い、棒状、球状、平板状、筒状等の形状で形成すれば良い。電極 501 に設置されている固体誘電体 510 は電極 50

1を完全に覆うようにする必要がある。固体誘電体に覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。固体誘電体としては、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、ポリエチレンテレフタラート、ポリテトラフルオロエチ

5 ネ等のプラスチック、ガラス、チタン酸バリウム等の複合酸化物等が挙げられる。固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.

05～4mmであることが好ましい。放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

電極501に電力を供給する電源504は、直流電源、又は高周波電源を適10用可能である。直流電源を用いる場合には、放電を安定化するために間欠的に電力を供給するものが好ましく、その周波数が50Hz～100kHz、パルス持続時間が1～100μsecとすることが好ましい。

処理気体の選択は、撥液性表面を選択的に親液性表面に処理を行う目的にのみ行うことができる。処理気体はHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガス又15は酸素、窒素のいずれかを用いる。

大気圧又は大気圧近傍の圧力は、 $1.30 \times 10^4 \sim 1.31 \times 10^5$ Paとすれば良い。この内、反応空間を大気圧よりも減圧に保つためにはノズル体及び被処理基板を閉空間を形成する反応室内に保持して、排気手段により減圧状態を維持する構成とすれば良い。

20 次に液滴吐出するためのノズル体について説明する。電気信号508をピエゾ素子505に送り、液滴のカートリッジ507より吐出組成物を電気信号のタイミングで送り込み吐出口506よりプラズマ処理を行った領域に

吐出する。この時大気圧より低い圧力の方が、吐出から着弾までに気体分子や浮遊物などに衝突する確率が減少するため、着弾精度は良くなる傾向にある。また、プラズマ処理によって親液性に変化した領域や溝部に吐出することと着弾後の液滴移動が無いパターンが形成される。

5 図5ではプラズマ処理を行うノズル体と液滴吐出するノズル体が一体化しているが、適当な距離で離れていても良い。

図6にプラズマ処理手段と液滴吐出手段を一体化させた簡略構成を示す。

図6はプラズマ処理と液滴吐出処理する面を表している。図6(A)には、一体化した筒状ノズル603はプラズマ処理口600と液滴吐出口601ができるだけ近くに並んだ構成を示す。それぞれの処理口から放出されるプラズマ量や液滴量については被処理パターンの大きさに合わせて適宜大きさを決定することができるが、プラズマ処理ならばガス流量や圧力によっても変化し、液滴吐出についてもピエゾ素子へのパルス電圧の大きさや切り替え方によって変化する。また、処理口の形状も図6(A)のような円形に限定せず、楕円形、長方形、正方形、三角形など用途に応じて変化することができる。

図6(B)については図6(A)の処理口の先端を加工したもので、より微小、微量な領域を処理するために形を変えている。筒状ノズル606はプラズマ処理口604と先端が細くなっているノズル607が接続されている。液滴吐出口605も先端が細くなっているノズル608が接続されていて、プラズマ処理ノズル607と液滴吐出ノズル608はできるだけ近くに並んでいる。これにより微小領域を処理するだけでなくプラズマ処理後移動しない

で、プラズマ処理位置に液滴吐出できる。

図7にプラズマ処理手段と液滴吐出手段が一体化したノズルが多数集合したパターン描画手段の一態様について説明する。基板700上にプラズマ処理手段と液滴吐出手段701が備えられている。図7ではプラズマ処理手段と液滴吐出手段701が基板に対して移動するのではなく、基板700が基板700下の回転軸が複数個適宜回転することで処理される。このプラズマ処理手段と液滴吐出手段701は、プラズマ照射口711と液吐出口712を備えたヘッドを複数個用い、それを一軸方向(基板700の幅方向)に配列されたものである。撮像手段702は基板700上のマーカー位置の検出や、パターンを観察するためにもうけている。プラズマ照射口711のヘッドはプラズマ照射の量とタイミングを制するものであれば良い。液滴吐出手段のヘッド712は、吐出又は滴下する組成物の量とタイミングを制御できるものであれば良く、インクジェット方式のように圧電素子を用いて組成物を吐出させる構成や、吐出口にニードルバルブを設けて滴下量を制御する構成とすれば良い。

プラズマ処理手段と液滴吐出手段701を構成するディスペンサ703は、必ずしも同時に同じタイミングで吐出動作をする必要はなく、基板700の移動に合わせて個々のヘッド711, 712がプラズマ照射及び組成物を吐出するタイミングを制御することにより、目的とするパターンを形成することができる。

液滴吐出手段の個々のヘッド712は制御手段に接続され、それがコンピュータ707で制御することにより、予めプログラミングされたパターンを

描画することができる。描画するタイミングは、例えば、基板 700 上に形成されたマーカー 708 を基準に行えば良い。これを撮像手段 702 で検出し、画像処理手段 706 にてデジタル信号に変換したものをコンピュータ 707 で認識して制御信号を発生させて制御手段 704 に送る。勿論、基板 700 上に形成されるべきパターンの情報は記憶媒体 705 に格納されたものであり、この情報を基にして制御手段 704 に制御信号を送り、液滴吐出手段の個々のヘッド 712 を個別に制御することができる。

プラズマ照射手段の個々のヘッド 711 についても液滴吐出手段と同様、制御手段に接続され、コンピュータ 707 で制御することにより予めプログラミングされたパターンに照射できる。プラズマ照射ヘッド 711 は気体供給手段 709 と電極の電源 710 に接続されている。尚、気体の排気は各ディスペンサ 703 には設置されておらず、装置を覆うフードで、一括化して排出することになっているが図 7 には特に記載していない。

## 15 実施例

### [実施例 1]

本発明の実施例を図 8 ~ 図 11 により説明する。

図 8 (A) はゲート電極及び配線を形成するために導電性の被膜を形成する工程である。

基板はガラスや石英等の透光性を有するものを用いるが、各工程における処理温度に耐えうるものであれば、透光性を有するものに限らず他の基板を用いてもよい。基板 1500 のサイズは、600 mm × 720 mm、680

mm×880mm、1000mm×1200mm、1100mm×1250mm、1150mm×1300mm、1500mm×1800mm、1800mm×2000mm、2000mm×2100mm、2200mm×2600mm、または2600mm×3100mmのような大面積基板を用い、

5 製造コストを削減することが好ましい。基板10上にアルミニウム、チタン、タンタル、又はモリブデンなどの導電膜11を、噴出口が一軸方向に複数個配列したノズル体を備えた被膜形成手段により形成する。吐出される導電材料は粒径1μm程度の金属微粒子を含む導電導性の組成物、或いは、粒径1μm程度の金属微粒子と、ナノミクロサイズの超微粒子を導電性の高分子組

10 成物に分散させたものを用いても良い。導電膜11は溶剤系のペーストの状態で塗出されるので、ガラス基板と密着性が悪い。従って、吐出前に吐出領域をプラズマ処理によってガラス基板表面を水素などの還元性気体や四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)、三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)、六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)、その他のフッ化物気体と、酸素(O<sub>2</sub>)などを適宜組み合わせて実施の形態で示したように吐出液

15 が納まるよう微小の溝を形成する。溝を形成しなくても、表面の凹凸が大きくなるような処理をして基板との密着性を向上させてもよい。また、放電を安定的に持続させるために、これらのフッ化物気体を、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスで希釈して用いても良い。プラズマ発生の電源は高周波電源または高電圧パルス電源を用いて行い、高周波は10～100MHzの周波数、パルス電源は周波数が50Hz～100kHz、パルス持続時間が1～100μsecとすることが好ましい。圧力は大気圧又は大気圧近傍の範囲であり、圧力範囲は、1.3×10<sup>1</sup>～1.31×10<sup>5</sup>Paとすれ

ば良い。液滴を吐出する際、大気圧より減圧雰囲気である方が、吐出から着弾までに気体分子や浮遊物などに衝突確率が減少するため、着弾精度は良くなる傾向にある。親液性にするためのプラズマ発生に用いる反応ガスは He、Ne、Ar、Kr、Xe 等の不活性ガス又は酸素、窒素のいずれかまたは複数適宜

5 選択して用いれば良い。導電膜 11 は基板 10 の全面に形成する必要は無く、ゲート電極及び配線が形成される領域付近に選択的に成膜すれば良い。導電性金属液を基板上に吐出後、100°C、3 分間乾燥し、200～500°C、15～30 分焼成する。乾燥前にローラーなどで導電膜を擦り、平坦化してもよい。

10 その後、図 8 (B) で示すように、プラズマ照射口と組成物の吐出口が一軸方向に複数個配列した液滴吐出手段 13 により、密着性が向上するよう酸素、窒素、ヘリウムなどのプラズマを照射後、レジスト組成物を選択的に吐出して、ゲート電極を形成するためのマスクパターン 14 を導電膜 11 上に形成する。この場合、当該液滴吐出手段は、吐出口が一軸方向にのみ配列されて

15 いるので、必要な箇所のみヘッドを動作させれば良く (13a)、基板の全面を処理するためには、基板 10 とプラズマ照射手段と液滴吐出手段 13 のいずれか一方を、或いは両方を移動させれば良い。このような処理は、以下の工程においても同様である。

図 8 (C) はマスクパターン 14 を用いてエッチングを行いゲート電極及び配線 16 を形成する工程である。エッチングは、プラズマの噴出口が一軸方向に複数個配列した被膜除去手段を用いて行う。導電膜 11 のエッチングにはフッ化物気体又は塩化物気体を用いるが、ノズル体 15 において、この

反応性気体は基板 10 の全面に噴射する必要はなく、ノズル体 15 のうち、導電膜 11 が形成されている領域に対向するノズル体 15a を動作させ、その領域のみを処理するように行けば良い。

図 8 (D) はマスクパターン 14 を除去する工程であり、プラズマの噴出口 5 が一軸方向に複数個配列した被膜除去手段を用いる。ノズル体 17 において、アッシングを行うために酸素プラズマ処理を行うが、これも基板の全面に対して行う必要は無く、マスクパターンが形成されている領域付近のみのノズル体 17a を動作させて処理を選択的に行けば良い。

図 9 (A) ではゲート絶縁膜 19、非単結晶シリコン膜 20、保護膜 21 の 10 形成を行う。これらの積層体の形成は、それぞれの被膜の形成を担当するノズル体 18 を複数個用意して連続的に成膜しても良いし、ノズル体 18 を 1 回走査する毎に反応ガス種を切り替えて順次積層形成しても良い。被膜を形成すべき領域は、基板 10 の全面ではないので、例えば、TFT が形成されるべき領域にのみに、ノズル体 18 の全面からプラズマ化した反応ガスを供 15 給して被膜の形成を行っても良い。酸化シリコン膜を形成する場合には、シランと酸素などの酸化物気体を用いるか、TEOS を用いるという選択肢もある。ゲート絶縁膜 19 は基板の全面に形成しても良いし、勿論、TFT が形成される領域付近に選択的に形成してもよい。

図 9 (B) は、マスクパターン 23 を形成する工程であり、組成物の吐出口 20 が一軸方向に複数個配列したプラズマ処理手段と液滴吐出手段 22 により、密着性が向上するよう酸素、窒素、ヘリウムなどのプラズマを照射後、レジスト組成物を選択的に吐出して、チャネル部の保護膜を形成するためのマス

クパターン 23 を形成する。

図 9 (C) はマスクパターン 23 を用いて保護膜 21 のエッティングを行い、チャネル部の保護膜 25 を形成する工程である。窒化シリコン膜で形成されるチャネル保護膜は  $SF_6$  等のフッ化物气体を用いて行えば良い。

5 その後、マスクパターン 23 を被膜除去手段により図 9 (D) の場合と同様に除去する。

図 9 (D) は、TFT のソース及びドレインを形成するための一導電型の非单結晶シリコン膜 27 を形成する工程である。典型的には  $n$  型の非单結晶シリコン膜を形成するが、ノズル体 26 から供給する反応性气体は、シランなどの珪化物气体と fosfphin に代表されるような周期率第 15 族元素を含む气体を混合させて行えば良い。

図 10 (A) はソース及びドレインの配線を形成するためにプラズマ処理により密着性を向上させてから、溶媒系の導電性ペーストを塗布して形成する工程である。プラズマ処理手段と液滴吐出手段 28 は密着性が向上するよう酸素、窒素、ヘリウムなどのプラズマを照射後、圧電素子を用いて液滴を吐出させる構成を用いても良いし、ディスペンサ方式としても良い。いずれにしても粒径  $1 \mu m$  程度の金属微粒子を含む導電性の組成物を選択的に滴下して、ソース 29 、ドレイン 30 の配線パターンを直接形成する。或いは、粒径  $1 \mu m$  程度の金属微粒子と、ナノミクロサイズの超微粒子を導電性の高分子組成物に分散させたものを用いても良い。これを用いることにより、一導電型の非单結晶シリコン膜 27 との接触抵抗を小さくできるという有意な効果がある。その後、組成物の溶媒を揮発させて配線パターンを硬化する

には、加熱手段として、加熱した不活性気体を同様にノズル体から吹き付けても良いし、ハロゲンランプヒータやオーブンやファーネス炉を用いて加熱をしても良い。焼成温度は100℃、3分間乾燥し、200～500℃、15～30分焼成する。乾燥前にローラーなどで導電膜を擦り、導電膜表面の

5 四凸がなくなるよう平坦化してもよい。

図10(B)は形成したソース配線29及びドレイン配線30をマスクとして、その下層側に位置する一導電型の非単結晶シリコン膜27及び非単結晶半導体膜20のエッティングを行う。エッティングはノズル体31からプラズマ化したフッ化物気体を照射して行う。エッティングはノズル体31からプラズマ化したフッ化物気体を照射して行う。この場合にも、吹き付ける反応性気体の量を、配線形成領域近傍と、その他の領域とでその噴出量を異ならせ、非単結晶シリコン膜が露出している領域で多量に噴出することで、エッティングのバランスがとれ、反応性気体の消費量を抑えることができる。

図10(C)は、全面に保護膜を形成する工程であり、ノズル体32からプラズマ化した反応性気体を噴出させて、代表的には窒化シリコン膜33の被膜形成を行う。導電膜は粒径1μm程度の超微粒子であるため接触している薄膜中へ熱拡散することも懸念される。しかし、窒化シリコン膜は酸化膜と比較して拡散防止、保護能力に優れており有効である。また、窒化シリコン膜をより硬いバリア膜にするため窒化シリコン膜にArなどをドーピングしてもよい。

図10(D)はコンタクトホールの形成であり、ノズル体34を用い、コンタクトホールを形成する場所に選択的にプラズマ化した反応性の気体を噴

出することにより、マスクレスでコンタクトホール 3 5 の形成を行うことができる。また、プラズマガスの代わりに H F 系のウエットエッチング液を用いて局所的にウエットエッチングしてもよい。この時はエッチングが進みすぎないようにエッチング液滴下後、純水を滴下してエッチング液を取り除く

5 ようにする。

その後、図 1 1 で示すように、透明電極 3 7 を形成する。プラズマ処理手段と液滴吐出手段 3 6 は密着性が向上するよう酸素、窒素、ヘリウムなどのプラズマを液滴吐出領域に照射後、透明電極になる液滴を吐出する。この場合についても、圧電素子を用いて液滴を吐出させる構成を用いても良いし、

10 ディスペンサ方式としても良い。吐出される透明電極材料は粒径 1  $\mu\text{m}$  程度の金属微粒子を含む導伝導性の組成物、或いは、粒径 1  $\mu\text{m}$  程度の金属微粒子と、ナノミクロサイズの超微粒子を導電性の高分子組成物に分散させたものを用いても良い。酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化亜鉛などの導電性粒子の粉体を含む組成物を液滴吐出手段により形成し、特に、一導電型の非

15 単結晶シリコン膜 2 7 とのコンタクト部の抵抗を低くすることができる。この工程において画素電極が形成される。透明電極材料を吐出後、組成物の溶媒を揮発させて配線パターンを硬化するには、加熱手段として、加熱した不活性気体を同様にノズル体から吹き付けても良いし、ハロゲンランプヒーター やオーブンやファーネス炉を用いて加熱をしても良い。焼成温度は 1 0 0 ℃、

20 3 分間乾燥し、2 0 0 ~ 5 0 0 ℃、1 5 ~ 3 0 分焼成する。乾燥前にローラーなどで導電膜を擦り、透明電極表面の凹凸がなくなるよう平坦化してもよい。

以降の工程は、液晶表示装置を製造する場合に必要になる工程であるが以下の工程も非接触の液滴吐出手段を用いる。図12で示すように、プラズマ処理手段120と液滴吐出手段121と加熱手段122により、配向膜を形成し、ラビング手段124によりラビング処理をする。さらにシール材を液5滴吐出手段125により描画して、散布手段126によりスペーサを散布した後、液晶滴下手段127により液晶を基板上に滴下する。

対向側に基板は、他の巻き出しローラー128から供給し、張り合わせる。シール材を硬化手段129により硬化することにより、二枚の基板を固着する。さらに、分断手段130により、適宜パネルサイズに切り出し、液晶パ10ネル131を製造することができる。

以上のようにして、本発明の半導体装置の作製方法を用いた表示装置を作製する。

#### [実施例2]

本発明を実施して形成された表示装置を用いて、図13に例示するテレビ15受像器、コンピュータ、映像再生装置その他の電子装置を完成させることができる。

図13(A)は本発明を適用してテレビ受像器を完成させる一例であり、筐体2001、支持台2002、表示部2003、スピーカー部2004、ビデオ入力端子2005などにより構成されている。本発明を用いることにより、特に30型以上の画面サイズのテレビ受像器を低成本で製造すること20ができる。さらに、本発明の装置を用いることにより、テレビ受像器を完成させることができる。

図13(B)は本発明を適用してノート型のパーソナルコンピュータを完成させた一例であり、本体2201、筐体2202、表示部2203、キーボード2204、外接ポート2205、ポインティングマウス2206などにより構成されている。本発明を用いることにより、15～17型クラスの  
5 表示部2203を有するパーソナルコンピュータを低成本で製造することができる。

図13(C)は本発明を適用して映像装置を完成させた一例であり、本体2401、筐体2402、表示部A2403、表示部B2404、記録媒体読込部2405、操作キー2406、スピーカー部2407などにより構成されている。本発明を用いることにより、15～17型クラスの表示部220  
10 3を有しながらも軽量化が図られた映像再生装置を低成本で製造することができる。

### [実施例3]

本実施例は、液滴吐出法を用いて、コンタクトホール（開孔）に液滴組成  
15 物を充填させる方法について、図14～図16を用いて説明する。

図14(A)において、基板3000上に半導体3001、該半導体3001上に絶縁体3002を有し、絶縁体3002はコンタクトホール3003を有する。コンタクトホールの形成方法としては、公知の方法を用いればよいが、液滴吐出法を用いてよい。その場合には、ノズルからウエットエットエ  
20 ッチング溶液を吐出することで、コンタクトホール3003を形成する。そうすると、液滴吐出法により、コンタクトホールの形成と配線の形成とを連続的に行うことができる。

そして、コンタクトホール3003の上方にノズル3004を移動させ、該コンタクトホール3003に液滴組成物を連続的に吐出して、該コンタクトホール3003を液滴組成物で充填する(図14(B))。その後、ノズル3004の位置をリセットして、選択的に液滴組成物を吐出することで、  
5 コンタクトホール3003に液滴組成物が充填された導電体3005を形成することができる(図14(C))。この方法では、ノズル3004は同じ箇所を複数回走査する。

次に、上記とは異なる方法について、図15を用いて説明する。本方法では、ノズル3004を移動させて、配線を形成する領域にのみに選択的に液滴組成物を吐出して、導電体3006を形成する(図15(B))。次に、コンタクトホール3003の上方に移動し、該コンタクトホール3003に連続的に液滴組成物を吐出する。その結果、コンタクトホール3003に液滴組成物が充填された導電体3007を形成することができる(図15(C))。この方法では、ノズル3004は同じ箇所を複数回走査する。  
15 次に、上記とは異なる方法について、図16を用いて説明する。本方法では、まず、ノズル3004を移動して、選択的に液滴組成物を吐出する(図16(A))。そして、ノズル3004がコンタクトホール3003の上方に到達したら、液滴組成物を連続的に吐出し、該コンタクトホールを液滴組成物により充填する(図16(B))。その結果、コンタクトホール3003に液滴組成物が充填された導電体3008を形成することができる(図16(C))。この方法では、ノズル3004は同じ箇所を複数回走査することはない。

上記のいずれかの方法を用いることにより、コンタクトホールにも液滴組成物を充填させた導電体を形成することができる。

なお、液滴吐出法を用いると、パソコンなどに入力された回路配線を即座に作製することができる。このときのシステムについて、図17を用いて簡

5 単に説明する。

基幹となる構成要素としては、CPU3100、揮発性メモリ3101、不揮発性メモリ3102及びキーボードや操作ボタンなどの入力手段3103、液滴吐出手段3104を有する液滴吐出装置が挙げられる。その動作について簡単に説明すると、入力手段3103により、回路配線のデータが10 入力されたら、このデータはCPU3100を介して揮発性メモリ3101又は不揮発性メモリ3102に記憶される。そして、このデータを基に、液滴吐出手段3104が選択的に液滴組成物を吐出することで、配線を形成することができる。

上記構成により、露光を目的としたマスクが不要となり、露光、現像などの工程を大幅に削減することができる。その結果、スループットが高くなり、大幅に生産性を向上させることができる。また本構成は、配線の断線箇所や、配線と電極間の電気的接続の不良箇所などをリペアする目的で使用してもよい。この場合、例えばパソコンなどにリペア箇所を入力し、該箇所にノズルから液滴組成物を吐出させることが好適である。また、メータ角の大型基20 板に対しても簡単に配線を形成することができ、さらに所望の箇所に必要な量の材料のみを塗布すればよいため、無駄な材料が僅かとなることから材料の利用効率の向上、作製費用の削減を実現する。

## 請求の範囲

1. 絶縁表面上に撥液性の薄膜を形成し、前記薄膜の表面をプラズマ発生手段により選択的に親液性にし、前記薄膜の親液性表面に、液滴吐出手段により液滴組成物を吐出して、パターンを作製することを特徴とするパターンの作製方法。
2. 絶縁表面上に親液性の薄膜を形成し、前記薄膜の表面をプラズマ発生手段により選択的に溝又は孔を形成し、前記薄膜の溝又は孔に、液滴吐出手段により液滴組成物を吐出して、パターンを作製することを特徴とするパターンの作製方法。
3. 請求項1又は請求項2において、前記液滴組成物は、導電性材料、レジスト材料、高分子材料又は発光性材料であることを特徴とするパターンの作製方法。
4. 請求項1において、撥液性の薄膜は、半導体膜、導電性膜、高分子膜のいずれかであることを特徴とするパターンの作製方法。
5. 請求項2において、親液性の薄膜は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜、金属酸化膜のいずれかであることを特徴とするパターンの作製方法。
6. 請求項1又は請求項2において、前記プラズマ発生手段及び、液滴吐出手段について、処理手段の圧力は $1.3 \times 10^1 \sim 1.31 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲であることを特徴とするパターンの作製方法。
7. 請求項1又は請求項2において、親液性表面は、接触角 $\theta$ が $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$ であり、撥液性表面は、接触角 $\theta$ が $10^\circ \leq \theta < 180^\circ$ であること

を特徴とするパターンの作製方法。

8. 第1及び第2の電極間にプロセスガスを導入した状態で、前記第1又は

前記第2の電極に高周波又はパルス化させた電圧を印加して発生したプラ

ズマを用いて、撥液性の薄膜表面を選択的に親液性にするプラズマ発生手段

5 と、前記薄膜の親液性表面に液滴組成物を吐出してパターンを作製する液滴  
吐出手段とを有することを特徴とする液滴吐出装置。

9. 第1及び第2の電極間にプロセスガスを導入した状態で、前記第1又は

前記第2の電極に高周波又はパルス化させた電圧を印加して発生したプラ

ズマを用いて、親液性の薄膜表面に選択的に溝を形成するプラズマ発生手段

10 と、前記薄膜の溝に液滴組成物を吐出してパターンを作製する液滴吐出手段  
とを有することを特徴とする液滴吐出装置。

10. 請求項8又は請求項9において、前記プラズマ発生手段と前記液滴吐  
出手段が一体化した構成、又は連続処理が可能な構成を有する液滴吐出装置。

11. 請求項8又は請求項9において、前記プラズマ発生手段は、一対の固

15 体誘電体が設置された電極と、電極間に処理ガスを導入して、高周波または  
パルス電源を有することを特徴とする液滴吐出装置。

12. 請求項8において、撥液性の薄膜は、半導体膜、導電性膜、高分子膜  
のいずれかであることを特徴とする液滴吐出装置。

13. 請求項9において、親液性の薄膜は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化

20 窒化珪素膜、金属酸化膜のいずれかであることを特徴とする液滴吐出装置。

14. 請求項8又は請求項9において、前記プラズマ発生手段及び、液滴吐

出手段について、処理手段の圧力は $1.3 \times 10^1 \sim 1.31 \times 10^5$ Paの

範囲であることを特徴とする液滴吐出装置。

15. 請求項8又は請求項9において、親液性表面は、接触角 $\theta$ が $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$ であり、撥液性表面は、接触角 $\theta$ が $10^\circ \leq \theta < 180^\circ$ であることを特徴とする液滴吐出装置。

## 要約書

本発明は、絶縁性を有する基板、例えばガラス基板上に撥液性の薄膜、  
例えば半導体膜に選択的にプラズマを発生する手段 102 によって親液性  
にし、前記親液性表面に、液滴吐出手段 103 により液滴組成物を吐出し  
5 て、パターンを作製する工程を含むことを特徴とする。選択的に形成した  
親液性領域を撥液性で挟むことで、着弾後の液滴は着弾位置から移動せず  
形成することができる。